

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 77/14, 77/20, 77/58, C08K 3/36,</b> <b>C08L 83/04</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52964</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02396 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 16 136 0      9 April 1998 (09.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSKER, Gerhard [DE/DE]; Grünwaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AI, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SI, SZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts</i>
<b>(54) Title:</b> NANOSTRUCTURED FORMS AND LAYERS AND METHOD FOR PRODUCING THEM USING STABLE WA- TER-SOLUBLE PRECURSORS  <b>(54) Bezeichnung:</b> NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing a composition for preparing nanostructured forms and layers, consisting of bringing an aqueous and/or alcoholic sol of a compound of an element selected from silicon and the main and sub-group metals into contact with species which have hydrolyzable alkoxy groups and which include at least one organically modified alkoxysilane or a precondensate derived therefrom, in conditions which lead to the (further) hydrolysis of the species and then removing any alcohol which has formed or which may optionally have been present originally. The invention is characterized in that enough alcohol is removed to leave a residual amount of not more than 20 wt.% in the composition.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wässrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder ein davon abgeleitetes Vorkondensat einschliessen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschliessende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, dass der Restalkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCI-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCI veröffentlichen

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	IJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN

Die vorliegende Erfindung betrifft nanostrukturierte Formkörper und Schichten und deren Herstellung über stabile wasserlösliche Vorstufen und insbesondere nanostrukturierte Formkörper und Schichten, die sich für optische Zwecke eignen. -

In der Literatur sind Verfahren zur Herstellung von transparenten Werkstoffen, welche aus organisch-anorganischen Kompositen bestehen und bei denen wasserhaltige Vorstufen eingesetzt werden, bereits für Beschichtungszwecke beschrieben.

Insbesondere beschreibt JP-A-53-6339 die Synthese eines Komposits, bei welcher ausgehend von einem reaktiv-organisch modifizierten Silan und einem inert-organisch modifizierten Silan die Hydrolyse in Anwesenheit von wäßrigem Kieselsol sowie Phosphorsäure als Katalysator für die Hydrolyse durchgeführt wird. Dabei wird der in der Kondensationsreaktion entstandene Alkohol nicht entfernt.

JP-A-63-37168 beschreibt die Synthese eines Komposits aus in einem wäßrigen Medium dispergierten und radikalisch vernetzenden Monomeren auf Acrylat-Basis und organisch modifizierten Silanen, wobei der organische Rest dieser Silane ebenfalls ein radikalisch vernetzendes System darstellt, in Anwesenheit von kolloidaler Kieselsäure und nicht-ionischen Tensiden. Hydrolyse- und Kondensationsreaktion werden in einem eigenen Verfahrensschritt durchgeführt. Auch hier wird der in der Kondensationsreaktion entstandene Alkohol nicht entfernt.

Eine ähnliche Beschreibung findet sich in JP-A-63-37167 für ein System, bei dem die Silan-Komponente über kationisch vernetzende Reste verfügt.

US-A-5411787 beschreibt die Synthese eines Komposits aus in Wasser dispergierten polymeren Bindemitteln, mindestens einer Aminosilan-Komponente und kolloidalen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 20 nm. Auch in diesem Fall wird der durch die Hydrolyse des Silans entstandene Alkohol nicht entfernt.

In US-A-4799963 wird die Herstellung von Kompositen auf Silan-Basis beschrieben, in die zusätzlich kolloidale Kieselsäure oder nanoskaliges Ceroxid eingearbeitet werden.

- 5 In den genannten Literaturstellen finden sich keine Hinweise über den Wirkungsmechanismus und auch nur wenig Angaben über die Topfzeit der darin beschriebenen Systeme. Ebenso fehlen meist die Angaben über Restlösungsmittel-Gehalte, wobei aber ein rechnerisches Nachvollziehen der Synthesen auf Restlösungsmittel-Gehalte von größer als 10 Volumen-% schließen läßt.

10

Auf der Basis des soeben beschriebenen Standes der Technik wurde untersucht, inwieweit durch eine gezielte Beschichtung von kolloidalen Systemen mit funktionellen Silanen eine Reduzierung der Wasserempfindlichkeit, d.h. des Fortschreitens der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion, erzielbar ist und inwieweit  
15 damit stabile Systeme für die Herstellung von Formkörpern und Schichten herstellbar sind, die sich auch für die industrielle Anwendung eignen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, vorzugsweise  
20 solchen, die für optische Zwecke geeignet sind, über stabile wasserlösliche Zwischenstufen.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß wäßrige, elektrostatisch stabilisierte (und dadurch extrem konzentrationsempfindliche) kolloidale Suspensionen mit reaktiven  
25 monomeren oder oligomeren Komponenten (Silanen oder Vorkondensaten derselben) beschichtet werden können und dadurch beim Aufkonzentrieren den von Stern beschriebenen Effekt (Z. Elektrochem., 508 (1924)) der Aggregation zweier gleichsinnig geladener Teilchen bei deren Annäherung, insbesondere aber auch die ansonsten spontan ablaufenden chemischen Reaktionen zwischen reaktiven  
30 Oberflächengruppen zweier Teilchen, nicht zeigen. Die Aufkonzentrierung und Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produktseite unter Bildung der Oberflächenkondensate wird durch das im Vakuum durchgeführte Entfernen des in der Kondensationsreaktion entstandenen Alkohols (in der Regel Methanol oder

Ethanol) erreicht, wobei sich bei sehr hoher Lagerstabilität der Kondensate (> 14 Tage) relativ geringe Restlösungsmittel-Gehalte (in der Regel nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%) ergeben.

- 5 Durch die Reversibilität der Bindung Oberflächenmodifizierungsmittel-Teilchen (z.B. Wasserstoff-Brückenbindung oder Metall-Sauerstoff-Bindung (-Al-O-Si-, -Ti-O-Si- usw., siehe z.B. Chem. Mat. 7 (1995), 1050 - 52) kann bei Zuführung von Wärme der oben beschriebene Prozeß umgekehrt werden, so daß eine Vernetzung der Partikel unter Verfestigung erfolgen kann. Eine weitere Reaktion kann auch über  
10 entsprechend ausgewählte organische Gruppen am Oberflächenmodifizierungsmittel erfolgen (z.B. Reaktion dieser Gruppen untereinander).

So können z.B. wäßrige Sole, wie z.B. Böhmit-,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Sole, aber auch andere wäßrige Sole von Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen-Metalle  
15 mit organisch modifizierten Alkoxysilanen derart umgesetzt werden, daß nach dem Abziehen des Lösungsmittels und gegebenenfalls der anschließenden Dispergierung des flüssigen Rückstandes in Wasser klare Lösungen erhalten werden, die über einen längeren Zeitraum stabil sind. Dieses Abziehen des Lösungsmittels (Alkohols) ist erforderlich, um die Reaktion der Beschichtung der Teilchen mit den organisch  
20 modifizierten Alkoxysilanen so weit zu führen, daß ein hydrolyse- und kondensationsstabiles flüssiges System entsteht. Diese Systeme können mit üblichen Verfahren beispielsweise für Beschichtungszwecke eingesetzt und je nach funktioneller Gruppe am organisch modifizierten Alkoxysilan gegebenenfalls mit Hilfe entsprechender Katalysatoren thermisch oder photochemisch gehärtet werden. Bei  
25 der thermischen Härtung bilden sich anorganische Netzwerke und bei Verwendung entsprechender organischer Gruppen parallel dazu auch organische Verknüpfungen. Die resultierenden Nanokomposite zeichnen sich durch eine hohe Transparenz aus. Wenn sie als Schicht verwendet werden, zeigen sie eine gute Haftung auf sehr vielen Substraten und außerordentlich hohe Kratzfestigkeit.

30

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, welches die Kontaktierung eines wäßrigen und/oder

alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Neben-  
gruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen  
verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder  
ein davon abgeleitetes Vorkondensat einschließen, unter Bedingungen, die zu einer  
5 (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschließende Entfernung von  
gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol umfaßt  
und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Alkohol in einer solchen Menge entfernt  
wird, daß der Restalkohol-Gehalt der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-%,  
vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-  
10 % ausmacht

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die durch das obige Verfahren  
erhältlichen Zusammensetzungen und die Verwendung derselben für die Herstellung  
von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten  
15 versehenen Substraten.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von ähnlichen Verfahren des  
Standes der Technik insbesondere dadurch, daß ein beträchtlicher Teil des im  
System vorhandenen Lösungsmittels (Alkohols) aus dem System entfernt wird  
20 Hierdurch wird das Hydrolyse- und Kondensationsgleichgewicht auf die Produktseite  
verschoben und eine Stabilisierung des entsprechenden flüssigen Systems erreicht.  
In der Regel werden mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%  
und bevorzugt mindestens 70 Gew.-% der Theorie des durch Hydrolyse von Alkoxy-  
gruppen entstandenen Alkohols entfernt. Besonders bevorzugt werden mindestens  
25 80 Gew.-% und noch bevorzugter 90 Gew.-% dieses Alkohols entfernt. In dieser  
Berechnung ist der gegebenenfalls ursprünglich vorhandene Alkohol (z.B. aus dem  
Sol-Ausgangsmaterial) nicht eingeschlossen (es wird davon ausgegangen, daß die  
entsprechende Alkoholmenge zu 100% entfernt wird), wohl aber die Menge an  
Alkohol, die bereits bei der Herstellung der gegebenenfalls eingesetzten  
30 Vorkondensate entstanden ist. Dadurch wird in der Regel erreicht, daß 10 - 80%  
(vorzugsweise 20 - 50%) aller anwesenden kondensationsfähigen (hydrolysierten)  
Gruppen des Silans eine Kondensationsreaktion eingehen.

Die Entfernung des Alkohols aus dem Reaktionssystem erfolgt vorzugsweise unter vermindertem Druck, damit eine zu starke thermische Belastung des Systems vermieden werden kann. In der Regel sollte bei der Entfernung des Alkohols aus dem System eine Temperatur von 60°C, insbesondere 50°C und besonders  
5 bevorzugt 40°C, nicht überschritten werden.

Im folgenden werden die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien näher beschrieben.

10 Bei dem eingesetzten Sol kann es sich sowohl um ein wäßriges als auch ein alkoholisches oder ein wäßrig/alkoholisches Sol handeln. Bevorzugt werden rein wäßrige Sole eingesetzt. Wird ein Sol mit Alkohol-Gehalt eingesetzt, handelt es sich bei dem Alkohol vorzugsweise um einen solchen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, d.h. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und die Butanole.

15

Das erfindungsgemäße Sol enthält eine oder mehrere Verbindungen (vorzugsweise eine Verbindung) eines oder mehrerer Elemente, die aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählt sind. Bei den Haupt- und Nebengruppen-Metallen handelt es sich vorzugsweise um solche aus der dritten und vierten Haupt-  
20 gruppe (insbesondere Al, Ga, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta). Es können jedoch auch andere Metallverbindungen zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zn, Mo und W.

25 Bei den entsprechenden Elementverbindungen handelt es sich vorzugsweise um Oxide, Oxidhydrate, Sulfide, Selenide oder Phosphate, wobei Oxide und Oxidhydrate besonders bevorzugt sind. Demgemäß handelt es sich bei den im erfindungsgemäß eingesetzten Sol vorhandenen Verbindungen insbesondere (und bevorzugt) um  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  (insbesondere Böhmit),  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und Mischungen derselben

30

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Sol weist in der Regel einen Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 und besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, auf.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen schließen mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan bzw ein davon abgeleitetes Vorkondensat ein. Organisch modifizierte Alkoxysilane, die erfindungsgemäß bevorzugt werden, sind solche der allgemeinen Formel (I):

5



in welcher die Reste R, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise gleich), gegebenenfalls substituierte (vorzugsweise unsubstituierte) Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen (insbesondere Methyl oder Ethyl), die Reste R', gleich oder  
10 verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen und x 1, 2 oder 3 ist.

Beispiele für Reste R' in der obigen Formel sind Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylalkenyl-, Alkenylaryl-Reste (vorzugsweise mit jeweils 1 bis 12 und  
15 insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und cyclische Formen einschließend), die durch Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoffatome oder die Gruppe NR'' (R'' = Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl) unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Isocyanato-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-  
20 carbonyl-, Acryloxy-, Methacryloxy- oder Epoxygruppen tragen können.

Besonders bevorzugt befindet sich unter den obigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (I) mindestens eines, in welchem mindestens ein Rest R' über eine Gruppierung verfügt, die eine Polyadditions- (einschließlich Polymerisations-) oder  
25 Polykondensationsreaktion eingehen kann

Bei dieser zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierung handelt es sich vorzugsweise um eine Epoxygruppe oder (vorzugsweise aktivierte) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (insbesondere Doppel-  
30 bindungen), wobei eine (Meth)acrylatgruppe ein besonders bevorzugtes Beispiel für die letztgenannten Gruppierungen ist.



Demgemäß sind besonders bevorzugte organisch modifizierte Alkoxysilane der allgemeinen Formel (I) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung solche, in denen x 2 oder 3 und insbesondere 3 ist und ein Rest (der einzige Rest) R' für  $\omega$ -Glycidyoxy-C<sub>2-6</sub>-alkyl oder  $\omega$ -(Meth)acryloxy-C<sub>2-6</sub>-alkyl steht

5

Konkrete Beispiele für derartige Silane sind 3-Glycidoxypropyltri(m)ethoxysilan, 3,4-Epoxybutyltrimethoxysilan und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan sowie 3-(Meth)acryloxypropyltri(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethyltri(m)ethoxysilan

Weitere Beispiele für geeignete Verbindungen mit x = 1 oder 2 sind 3-Glycidoxypropyldimethyl(m)ethoxysilan, 3-Glycidoxypropylmethyldi(m)ethoxysilan, 3-(Meth)acryloxypropylmethyldi(m)ethoxysilan und 2-(Meth)acryloxyethylmethyldi(m)ethoxysilan.

Weitere Alkoxysilane, die gegebenenfalls als solche, bevorzugt aber in Kombination mit Alkoxysilanen mit den obigen zur Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion befähigten Gruppierungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-n-butoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclopentyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Phenylethyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, n-Propyltrimethoxysilan, Cyclohexylmethyldimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylethyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan und Phenyldimethylethoxysilan.

Insbesondere wenn den erfindungsgemäßen nanostrukturierten Formkörpern und Schichten schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften und eine niedrige Oberflächenenergie verliehen werden sollen, können zusammen mit dem organisch modifizierten Alkoxysilan auch Silane eingesetzt werden, die über direkt an Silicium gebundene fluorierte Alkyl-Reste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen (und vorzugsweise mindestens 3 Fluoratomen) verfügen, wobei die Kohlenstoffatome in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zum Silicium vorzugsweise keine Fluoratome tragen, z.B. (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methyldiethoxysilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)methyldiethoxysilan und (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan.

Selbstverständlich können die Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, zusätzlich zu den obigen Silanen (insbesondere den organisch modifizierten) auch von Silanen verschiedene Spezies umfassen. Beispiele hierfür sind Alkoxide (vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkoxygruppen) von

5 Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Niob, Zinn, Zink, Wolfram, Germanium und Bor. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind Aluminium-*sec*-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkoniumisopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid, Tantaläthoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-*t*-butoxid, Wolfram(VI)ethoxid, Germaniummethoxid, Germanium-

10 isopropoxid und Di-*t*-butoxyaluminotriethoxysilan.

Insbesondere bei den reaktionsfähigeren Alkoxiden (z.B. von Al, Ti, Zr usw.) kann es sich empfehlen, diese in komplexierter Form einzusetzen, wobei Beispiele für geeignete Komplexierungsmittel z.B. ungesättigte Carbonsäuren und  $\beta$ -Dicarbonyl-

15 Verbindungen, wie z.B. Methacrylsäure, Acetylaceton und Acetessigsäureethylester, sind. Werden von den organisch modifizierten Alkoxysilanen verschiedene Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen eingesetzt, so beträgt das Molverhältnis der organisch modifizierten Alkoxysilane zu den davon verschiedenen Spezies vorzugsweise mindestens 2:1, insbesondere mindestens 5:1 und besonders

20 bevorzugt mindestens 10:1.

Wenn im erfindungsgemäßen Verfahren die bevorzugt eingesetzten organisch modifizierten Alkoxysilane mit zu einer Polykondensations- bzw. Polyadditionsreaktion befähigter Gruppierung eingesetzt werden, ist es bevorzugt, der

25 entsprechenden Zusammensetzung auch eine Starterkomponente einzuverleiben, wobei das Molverhältnis von Starter zu organischer Gruppe in der Regel 0,15:1 nicht übersteigt.

Werden z.B. Silane der allgemeinen Formel (I) mit Epoxygruppen eingesetzt, eignen

30 sich als Starter insbesondere Imidazole, Amine, Säureanhydride und Lewis-Säuren. Wenn Imidazole eingesetzt werden sollen, ist 1-Methylimidazol besonders bevorzugt. Andere bevorzugte Beispiele für Imidazol-Starter sind 2-Methylimidazol und 2-Phenylimidazol. Beispiele für Starter aus der Gruppe der primären,

sekundären und tertiären Amine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,6-Diaminohexan, 1,6-Bis(dimethylamino)hexan, Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan, Cyclohexan-1,2-diamin, 2-(Aminomethyl)-3,3,5-trimethylcyclopentylamin, 4,4'-  
5 Diaminocyclohexylmethan, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, 1,8-Diamino-p-menthan, 3-(Aminoethyl)-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), Piperazin, Piperidin, Urotropin, Bis(4-aminophenyl)methan und Bis(4-aminophenyl)sulfon. Die als Starter eingesetzten Amine können auch mit Silanen funktionalisiert sein. Beispiele hierfür sind N-(2-Aminoethyl)-3-  
10 aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Aminopropyltrimethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan. Zusätzlich können Bortrifluorid-Addukte von Aminen, wie beispielsweise  $\text{BF}_3$ -Ethylamin, eingesetzt werden. Weiter kann die organische Vernetzung mit Hilfe von Säureanhydriden (vorzugsweise in Kombination mit tertiären Aminen), wie Ethylbicyclo[2.2.1]hepten-2,3-  
15 dicarbonsäureanhydrid, Hexahydronaphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, aber auch [3-(Triethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid bewerkstelligt werden. Zusätzlich geeignete Katalysatoren für die Vernetzung von Epoxygruppen im vorliegenden Fall sind (gegebenenfalls vorhydrolysierte) Alkoxide von Aluminium, Titan und Zirkonium, z.B.  
20  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , sowie organische Carbonsäuren, wie z.B. Propionsäure.

Im Falle der Verwendung von Silanen der obigen Formel (I), die über (Meth)acrylatgruppen verfügen, kann der Zusammensetzung ein herkömmlicher thermischer Polymerisationskatalysator oder ein herkömmlicher Photopolymerisationskatalysator  
25 zugesetzt werden. Beispiele für bevorzugt eingesetzte thermische Katalysatoren sind Azobisisobutyronitril, Diacylperoxide (z.B. Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid), Peroxydicarbonate, Alkylperester, Perketale, Alkyl- oder Arylperoxide, Ketonperoxide und Hydroperoxide.

30 Selbstverständlich ist es auch möglich, der Zusammensetzung rein organische Komponenten einzuverleiben, die mit reaktiven Gruppen an den Silanen der allgemeinen Formel (I) reagieren und so eine weitere Vernetzung bei der Härtung herbeiführen können. Zum Beispiel sind im Falle der Verwendung von Silanen mit

(Meth)acrylatgruppe konkrete Beispiele für nützliche Vernetzungsmittel Bisphenol A-Bisacrylat, Bisphenol A-Bismethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, 5 Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2,2,3,3-Tetrafluor-1,4-butandiol-diacrylat und -dimethacrylat, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluoropentyl-1,5-diacrylat und -dimethacrylat, Hexafluorbisphenol A-Diacrylat und -Dimethacrylat, Octafluorhexandiol-1,6-diacrylat und -dimethacrylat, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)-10 tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetrakis(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3-Bis(3-methacryloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(3-acryloxypropyl)tetramethyldisiloxan

Werden nanostrukturierte Formkörper und Schichten mit hydrophilen Eigenschaften 15 gewünscht, ist es zum Beispiel möglich, der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zusätzlich Komponenten einzuverleiben, die zu derartigen hydrophilen Eigenschaften führen. Hierzu können kovalent an die anorganische Matrix anbindbare Komponenten (z.B. eine Komponente mit freier Hydroxygruppe, wie (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester) oder eine frei in der Matrix bewegliche hydrophile 20 Komponente (z.B. ein Tensid) oder eine Kombination der beiden verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Bedingungen, die zu einer (Weiter)-hydrolyse der Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen bzw. der entsprechenden Vorkondensate führen, handelt es sich vorzugsweise um die Anwesenheit von 25 mindestens 0,5 Mol  $H_2O$  pro hydrolysierbarer Alkoxygruppe. Diese Wassermenge wird in der Regel bereits durch das im Sol vorhandene Wasser bereitgestellt. Ist dies nicht der Fall, sollte die entsprechende Wassermenge separat zugesetzt werden.

Noch bevorzugter ist es, wenn ein Katalysator für die Hydrolyse (und Kondensation) 30 der Alkoxygruppen anwesend ist. Bevorzugte Katalysatoren für diesen Zweck sind saure Katalysatoren, z.B. wäßrige (Mineral)säuren wie z.B. HCl.

Das Mengenverhältnis der eingesetzten Ausgangsmaterialien (Sol und Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen) wird vorzugsweise so gewählt, daß im endgültigen Formkörper bzw. in der endgültigen Schicht (nach Härtung) der vom Sol herrührende Feststoffgehalt 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% des Formkörpers bzw. der Schicht ausmacht.

Das Verfahren der Kontaktierung des wäßrigen und/oder alkoholischen Sols mit den Spezies mit hydrolysierbaren Alkoxygruppen unter Bedingungen, die zu einer Hydrolyse der Spezies mit Alkoxygruppen führen, ist dem Fachmann geläufig und wird in den folgenden Beispielen weiter erläutert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels (Alkohols) aus der Zusammensetzung (die in der Regel dazu führt, daß 10 bis 80% und insbesondere 20 bis 50% der hydrolysierbaren Ausgangs-Alkoxygruppen eine Kondensationsreaktion eingegangen sind) kann es sich für bestimmte Zwecke als vorteilhaft erweisen, die resultierende Zusammensetzung durch Zugabe von Wasser auf eine geeignete Viskosität einzustellen. Bevorzugt liegt die Viskosität der Zusammensetzung, insbesondere für Beschichtungszwecke, unter 5000 mPas, insbesondere unter 3000 mPas.

Zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substraten mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bringt man diese entweder in eine Form ein oder auf ein Substrat auf und führt anschließend - gegebenenfalls nach vorangehender Trocknung bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur, insbesondere im Falle der Herstellung von Schichten - eine thermische (und gegebenenfalls zusätzlich eine photochemische) Härtung durch. Im Falle der Herstellung von Schichten können alle herkömmlichen Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, z.B. Tauchen, Fluten, Walzen, Sprühen, Rakeln, Schleudern oder Siebdruck.

Die Aushärtetemperatur liegt in der Regel im Bereich von 90°C bis 300°C, insbesondere 110°C bis 200°C, im Falle der Schichtherstellung insbesondere auch abhängig von der Temperaturbeständigkeit des zu beschichtenden Substrats.

Wie bereits eingangs erwähnt, eignet sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Beschichtung der verschiedensten Substrate und zeigt auf diesen auch ohne Oberflächenbehandlung in vielen Fällen eine sehr gute Haftung sowie eine außerordentlich hohe Kratzfestigkeit. Besonders bevorzugte Substrate für die Schicht-

5 herstellung sind Glas, nicht transparente und transparente Kunststoffe und Metalle. Beispiele für geeignete Kunststoffe sind Polycarbonat, Poly(meth)acrylate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat, Polypropylen und Polyethylen, während ein bevorzugtes Metall-Substrat Aluminium ist.

10 Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäß zugänglichen Zusammensetzungen für eine Vielzahl von Anwendungen. Beispiele hierfür sind insbesondere die folgenden:

Beschichtung zur Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit auf:

15

- Decklacken von Haushaltsgegenständen und Transportmitteln
- transparenten und nicht-transparenten Polymerbauteilen
- metallischen Untergründen
- keramischen und Glasuntergründen

20

Beschichtung zur Verbesserung der Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit von Edelmetallen und Nicht-Edelmetallen:

25

- Mg: Motorblöcke, Brillengestelle, Sportgeräte, Felgen, Getriebegehäuse
- Al: Transportmittel-Karosserien, Felgen, Fassadenelemente, Möbel, Wärmetauscher
- Stahl: Preßformen zur Bauteilherstellung, Sanitärarmaturen
- Zn: Dachkonstruktionen, Schußwaffen, Airbag-Beschleunigungsmassen
- Cu: Türbeschläge, Wärmetauscher, Waschbecken

30

Beschichtungen zur Verbesserung des Reinigungsverhaltens:

Hinsichtlich Beispielen für diese Anwendung sei auf die DE-A-19544763 verwiesen.

Beschichtungen zur Verbesserung der Bauteilentformung und Verringerung der Anhaftung:

- Metall- und Polymertransportbänder
- 5 - Walzen für Polymerisationsreaktionen
- Preßformen zur Herstellung von Polystyrol-Bauteilen
- Antigraffiti auf Decklacken und Fassaden

Beschichtungen für Antibeschlageffekt:

10

- Transportmittelverglasung
- Brillengläser
- Spiegel (z.B. Badezimmer-, Kfz-Rück- und Kosmetikspiegel)
- optische Bauteile (z.B. Spektroskopspiegel und Laserprismen)
- 15 - Elemente zur Verkapselung (z.B. Gehäuse für meteorologische Geräte)

Beschichtungen für Antireflexeigenschaften:

- Polymer- oder Glasabdeckungen von Anzeigeelementen (z.B. Kfz-Armaturenbretter, Schaufensterverglasungen)

20

Beschichtungen für lebensmitteltechnische Anwendungen:

- Diffusionssperrschichten (Verhinderung der Diffusion von z.B. Gasen, Acetaldehyd, Blei- oder Alkaliionen, Geruchs- und Geschmacksstoffen)

25

Beschichtung von Hohlglasartikeln:

- Beschichtungen von Getränkeflaschen zur Erhöhung des Berstdruckes
- 30 - Einfärbung von farblosem Glas mittels einer Beschichtung

Herstellung von optischen Formkörpern und selbsttragenden Folien:

- Nanokomposit-Brillengläser
- kratz- und abriebfeste Folien für Verpackungen

5

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. In allen diesen Beispielen wurde das durch die Hydrolyse entstandene Lösungsmittel (Ethanol) zu mindestens etwa 95% entfernt.

#### 10 Beispiel 1

- 27,8 g (0,1 Mol) (3-Glycidyloxypropyl)triethoxysilan (GLYEO) wurden mit 27,8 g Kieselöl (30 gew.-%-ige wäßrige Lösung von SiO<sub>2</sub>, Levasil® 200S der Firma Bayer) versetzt. Das Gemisch wurde anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- 15 Darauf wurde das durch Hydrolyse entstandene Ethanol destillativ entfernt (Rotationsverdampfer, maximale Badtemperatur 40°C). Der Rückstand wurde mit 1,11 g (0,0005 Mol) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO) versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.
- 20 Mit dem resultierenden System wurden Polycarbonat- und Aluminium-Platten sowie CR-39-Linsen beschichtet. Die Polycarbonat-Platten wurden durch Coronaentladung vorbehandelt. Die beschichteten Polycarbonat- und Aluminium-Platten wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 130°C ausgehärtet. Die CR-39-Linsen wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4
- 25 Stunden bei 90°C ausgehärtet.

#### Beispiel 2

- Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 3,05 g (0,001 Mol) [3-(Triethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid (GF20) eingesetzt. Die Untersuchung der Abriebbeständigkeit von mit dieser Zusammensetzung beschichteten Polycarbonat-Platten ergab beim Taber-Abrasions-Test (Rollenmaterial CS 10F, 1000 Zyklen, Rollenlast 500 g) einen Streulichtverlust von 7%.
- 30



**Beispiel 3**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde statt des Kieselols eine Böhmit-Suspension (2,78 g Disperal® P3 in 25 g destilliertem Wasser) verwendet

5

**Beispiel 4**

Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurden als Katalysator statt DIAMO 3,78 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  verwendet.

10

**Beispiel 5**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 27,8 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselols versetzt. Das Gemisch wurde anschließend 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf sich eine Entfernung des durch Hydrolyse entstandenen Ethanol wie in Beispiel 1 beschrieben anschloß. Der Rückstand wurde mit 2,84 g (0,01 Mol)  $\text{TiO}_2$ -haltigem Sol, das wie im folgenden beschrieben hergestellt worden war, versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

20 Zur Herstellung des  $\text{TiO}_2$ -haltigen Sols wurden 28,42 g (0,1 Mol) Tetraisopropylorthotitanat ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ) in 60 ml Isopropanol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure im Molverhältnis 1:1 versetzt. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile abrotiert und der Rückstand wurde in 70 ml Wasser aufgenommen.

25

**Beispiel 6**

139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) Tetraethoxysilan (TEOS) gemischt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer HCl-sauren Böhmit-Suspension (12,82 g nanoskaliges Böhmitpulver in 128,20 g 0,1 n HCl-Lösung) versetzt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das durch Hydrolyse entstandene Ethanol wurde wie in Beispiel 1 beschrieben destillativ entfernt. Darauf wurden der Mischung

30

3,78 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  zugesetzt, woran sich ein 1-stündiges Rühren bei Raumtemperatur anschloß.

5 Durch Coronaentladung vorbehandelte Polycarbonat-Platten und Plasma-  
vorbehandelte CR-39-Linsen wurden mit der so hergestellten Zusammensetzung  
beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130° bzw. 90°C ausgehärtet

### Beispiel 7

10 29,0 g (0,1 Mol) 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan wurden mit 29,0 g des in Beispiel  
1 beschriebenen Kieselols versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.  
Anschließend wurde die Mischung mit 13,0 g (0,1 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxy-  
ethylester (als hydrophiler Komponente) versetzt und 30 Minuten bei  
Raumtemperatur gerührt. Daran schloß sich eine destillative Entfernung (wie in  
15 Beispiel 1 beschrieben) des durch Hydrolyse entstandenen Alkohols aus dem  
Reaktionsgemisch an. Dem eingeeengten Reaktionsgemisch wurden 0,48 g  
Dibenzoylperoxid (1 Mol-% bezogen auf vorhandene Doppelbindungen) zugesetzt.

Die so hergestellte Zusammensetzung wurde auf durch Coronaentladung  
20 vorbehandelte Polymethylmethacrylat-Platten aufgetragen und 4 Stunden thermisch  
bei 95°C gehärtet.

### Beispiel 8

25 55,6 g 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan wurden mit 0,51 g Tridecafluor-1,1,2,2-tetra-  
hydrooctyl-1-triethoxysilan versetzt und gerührt. Die resultierende Mischung wurde  
mit 10,85 g 0,1 n HCl (entsprechend der stöchiometrischen Wassermenge für die  
Hydrolyse der Alkoxysilane) versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei  
Raumtemperatur wurden 55,6 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselols dazu-  
30 gegeben und es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der durch die  
Hydrolyse entstandene Alkohol wurde wie in Beispiel 1 beschrieben am Rotations-  
verdampfer entfernt (abrotierte Menge 26,4 g). Darauf wurden 2,22 g DIAMO  
zugesetzt und es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

**Beispiel 9**

278,42 g GLYEO wurden mit 54 g 0,1 n HCl unter Rühren 5 Stunden mit 10 g eines Reaktionsproduktes aus 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und Polyethylenglycol-600 bei Raumtemperatur cohydrolysiert. Das bei der Vorhydrolyse entstandene Ethanol wurde am Rotationsverdampfer abgezogen (Badtemperatur 25°C, 30 - 40 mbar). Anschließend wurden in dieses Gemisch 926 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kieselsoils eingerührt, worauf 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Darauf wurden 11,12 g DIAMO als Starter zugesetzt und es wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Unter starkem Rühren wurden dann 20 g eines nicht-ionischen Tensids auf Silicon-Basis zugesetzt.

Mit der resultierenden Zusammensetzung beschichtete Floatglas-Substrate wurden im Trockenschrank 4 Stunden bei 130°C ausgehärtet

**Beispiel 10**

Beispiel 1 wurde wiederholt, aber statt DIAMO wurden 1,32 g (0,005 Mol) Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin (TRIAMO) eingesetzt.

**Beispiel 11**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 0,74 g (0,01 Mol) Propionsäure als Starter verwendet.

**Beispiel 12**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 3,87 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  als Starter verwendet.

**Beispiel 13**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 0,41 g (0,005 Mol) 1-Methylimidazol als Starter verwendet.

5

**Beispiel 14**

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden statt DIAMO 5,27 g (0,01 Mol) einer Mischung verwendet, die durch Vereinigen von 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) mit GF20 im Molverhältnis 1:1 unter Eiskühlung erhalten worden war.

10

**Beispiel 15**

Beispiel 6 wurde wiederholt, jedoch wurden statt der HCl-sauren Böhmit-Suspension 95,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kiesel sols verwendet und die Menge an Katalysator wurde verfünffacht.

15

Durch Coronaentladung vorbehandelte Polycarbonat-Platten und Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden mit der resultierenden Zusammensetzung beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

20

**Beispiel 16**

27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 13,5 g 0,1 n HCl versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Vorhydrolysat wurden 27,8 g Organosol (30 Gew.-% SiO<sub>2</sub> in Isopropanol, Bayer PPL 6454-6456) gegeben und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden das durch Hydrolyse entstandene Ethanol sowie das Lösungsmittel Isopropanol destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit 18,9 g H<sub>2</sub>O (pH 3,2) versetzt. Anschließend wurden 1,11 g (0,0005 Mol) DIAMO unter starkem Rühren zugegeben und es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

25

30

Mit der resultierenden Zusammensetzung wurden Polycarbonat- und Aluminium-Platten sowie CR-39-Linsen beschichtet. Die Polycarbonat-Platten wurden durch Coronaentladung vorbehandelt. Die beschichteten Polycarbonat- und Aluminium-Platten wurden nach 30-minütiger Aufbewahrung bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 130°C ausgehärtet. Die CR-39-Linsen wurden nach 30 Minuten bei Raumtemperatur 4 Stunden bei 90°C ausgehärtet.

### Beispiel 17

- 10 139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) TEOS gemischt und stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Ethanol destillativ entfernt. Das eingeeengte Reaktionsgemisch wurde nun mit einer HCl-sauren Böhmit-Suspension (12,82 g Böhmit-Pulver in 128,8 g 0,1 n HCl-Lösung) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung wurden dann tropfenweise 3,78 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  zugesetzt. Das so hergestellte Beschichtungsmaterial wurde noch ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- 20 Corona-vorbehandelte Polycarbonat-Platten bzw. Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

### Beispiel 18

- 25 139,0 g (0,5 Mol) GLYEO wurden mit 62,4 g (0,3 Mol) TEOS gemischt und stöchiometrisch mit 0,1 n Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Ethanol destillativ entfernt. Der eingeeengten Reaktionsmischung wurden 30 Gew.-% angesäuerte Kieselsol-Lösung (siehe Beispiel 1) zugesetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung wurden dann tropfenweise 18,9 g (0,05 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  zugesetzt. Das so hergestellte Beschichtungsmaterial wurde noch ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Corona-vorbehandelte Polycarbonat-Platten bzw. Plasma-vorbehandelte CR-39-Linsen wurden beschichtet und eine Stunde thermisch bei 130°C bzw. 90°C ausgehärtet.

## 5 Beispiel 19

- 27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 0,51 g Fluorsilan (siehe Beispiel 8; 1 Mol-% bezüglich GLYEO) versetzt und gerührt. Die Mischung wurde mit 5,46 g 0,1 n HCl, die der stöchiometrischen Menge an Wasser zur Hydrolyse entsprechen, versetzt.
- 10 Das Gemisch wurde anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der durch Hydrolyse und Kondensation entstandene Alkohol abrotiert. Der Rückstand wurde mit 3,87 g (0,01 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  und 27,8 g angesäuertem Kieselsol (siehe Beispiel 1) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

## 15 Beispiel 20

- 27,8 g (0,1 Mol) GLYEO wurden mit 0,255 g Fluorsilan (siehe Beispiel 8; 0,5 Mol-% bezüglich GLYEO) versetzt und gerührt. Die Mischung wurde mit 5,43 g 0,1 n HCl, die der stöchiometrischen Menge an Wasser zur Hydrolyse entsprechen, versetzt.
- 20 Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der durch die Hydrolyse entstandene Alkohol abrotiert. Die abrotierte Menge von ca. 13 g entspricht ca. 95%. Der Rückstand wurde mit einer Böhmit-Suspension (2,78 g Disperal® P3 in 25 ml 0,1 n Salzsäure-Lösung) dispergiert, mit 1,89 g (0,005 Mol)  $\text{Al}(\text{OEtOBu})_3$  versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

25

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wäßrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder ein davon abgeleitetes Kondensat einschließen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschließende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, daß der Restalkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem die entfernte Alkohol-Menge die Menge ist, die zusätzlich zur Gesamtmenge des gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenen Alkohols mindestens 30 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% des Alkohols entspricht, der durch Hydrolyse aller ursprünglich vorhandenen Alkoxygruppen theoretisch gebildet werden kann.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, in welchem der Zusammensetzung nach der Entfernung des Alkohols Wasser zur Einstellung einer geeigneten Viskosität zugesetzt wird.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem ein wäßriges Sol eingesetzt wird.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem die das Sol aufbauenden Verbindungen von mindestens einem aus Silicium und den Metallen der dritten und vierten Hauptgruppe und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems ausgewählten Element, und insbesondere von Si, Al, Sn, Ti oder Zr, abgeleitet sind.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem es sich bei den das Sol aufbauenden Verbindungen um mindestens ein Oxid(hydrat), Sulfid, Selenid oder Phosphat, insbesondere um ein Oxid(hydrat), handelt.
- 5 7 Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, in welchem es sich bei dem Sol um ein solches von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{ZrO}_2$  handelt. —
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, in welchem das organisch modifizierte Alkoxysilan mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel  
10 (I) einschließt:  
$$\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x \quad (\text{I})$$
  
in welcher die Reste R gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, die Reste R', gleich oder verschieden voneinander, jeweils eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoff-  
15 gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen und x 1, 2 oder 3 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, in welchem die Reste R  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl, repräsentieren, x 2 oder 3, insbesondere 3, ist und der bzw. mindestens einer der Rest(e) R' über eine Gruppierung verfügt,  
20 die zu einer Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigt ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, in welchem die zur Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion befähigte Gruppierung eine Epoxygruppe oder eine vorzugsweise aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, ins-  
25 besondere eine (Meth)acrylatgruppe, ist.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10, in welchem es sich bei dem bzw. mindestens einem der Rest(e) R' um eine  $\omega$ -Glycidoxy- $\text{C}_{2-6}$ -alkylgruppe oder eine  $\omega$ -(Meth)acryloxy- $\text{C}_{2-6}$ -alkylgruppe handelt.  
30
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 11, in welchem der Zusammensetzung ein Katalysator für die Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion zugesetzt wird.



13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, in welchem die Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies führen, die Anwesenheit von (a) mindestens 0,5 Mol H<sub>2</sub>O pro hydrolysierbarer Alkoxygruppe und (b) einem vorzugsweise sauren Katalysator für die Hydrolysereaktion einschließen.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das Sol in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß im fertiggestellten Formkörper bzw. in der fertiggestellten Schicht der Sol-Feststoffgehalt 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% des Formkörpers bzw. der Schicht ausmacht.
15. Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, erhältlich gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14.
16. Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substraten, bei dem man eine gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellte Zusammensetzung
- (a) in eine Form einbringt; oder
- (b) auf ein Substrat aufbringt; und
- anschließend eine thermische und gegebenenfalls zusätzlich eine photochemische Härtung durchführt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem es sich bei dem Substrat um ein solches aus Glas, Kunststoff oder Metall handelt.
18. Nanostrukturierte Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehene Substrate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 16 und 17.
19. Verwendung der nanostrukturierten Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substrate nach Anspruch 18 für optische Zwecke.



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 77/14, 77/20, 77/58, C08K 3/36,</b>	<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52964</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 21. Oktober 1999 (21.10.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02396 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 16 136.0      9. April 1998 (09.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE)  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königswald 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen</i>  <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 20 Januar 2000 (20.01.00)</td></tr></table>			<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02396 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 16 136.0      9. April 1998 (09.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE)  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königswald 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen</i>  <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 20 Januar 2000 (20.01.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/02396 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. April 1999 (08.04.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 16 136.0      9. April 1998 (09.04.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE)  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). JONSKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE). SCHIRRA, Hermann [DE/DE]; Gräffstrasse 28, D-66113 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königswald 29, D-66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen</i>  <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 20 Januar 2000 (20.01.00)			
<b>(54) Title: NANOSTRUCTURED FORMS AND LAYERS AND METHOD FOR PRODUCING THEM USING STABLE WATER-SOLUBLE PRECURSORS</b>				
<b>(54) Bezeichnung: NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN UND DEREN HERSTELLUNG ÜBER STABILE WASSERLÖSLICHE VORSTUFEN</b>				
<b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing a composition for preparing nanostructured forms and layers, consisting of bringing an aqueous and/or alcoholic sol of a compound of an element selected from silicon and the main and sub-group metals into contact with species which have hydrolyzable alkoxy groups and which include at least one organically modified alkoxysilane or a precondensate derived therefrom, in conditions which lead to the (further) hydrolysis of the species and then removing any alcohol which has formed or which may optionally have been present originally. The invention is characterized in that enough alcohol is removed to leave a residual amount of not more than 20 wt % in the composition.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die Kontaktierung eines wässrigen und/oder alkoholischen Sols einer Verbindung eines aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen ausgewählten Elements mit über hydrolysierbare Alkoxygruppen verfügenden Spezies, die mindestens ein organisch modifiziertes Alkoxysilan oder ein davon abgeleitetes Vorkondensat einschliessen, unter Bedingungen, die zu einer (Weiter)hydrolyse der Spezies führen, und die anschließende Entfernung von gebildetem und gegebenenfalls bereits ursprünglich vorhandenem Alkohol, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol in einer solchen Menge entfernt wird, dass der Restalkohol-Gehalt in der Zusammensetzung nicht mehr als 20 Gew.-% ausmacht.				

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Républik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/02396

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08G77/14 C08G77/20 C08G77/58 C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-265863 XP002115369 & JP 60 177079 A (TOSHIBA), 11 September 1985 (1985-09-11) abstract	1,2,4-15
X	EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES) 20 May 1992 (1992-05-20) example 2	1,2,4-15
X	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13 April 1988 (1988-04-13) example 7	1,2,4-15
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 1999

Date of mailing of the international search report

10.12.1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LENTZ, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/EP 99/02396

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X, P	WO 98 40444 A (THE WALMAN OPTICAL CO) 17 September 1998 (1998-09-17) examples 1,2 -----	1,2,4-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 99/02396

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1 ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
- 2 ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
- 3 ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6 4(a)

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Additional Matter PCT/ISA/210

- 1 ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims
- 2 ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee
- 3 ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
- 4 ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-15

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 99/02396

## 1 Claims Nos. 1-15

Claims Nos. 1-14: Method for producing a composition, whereby sol is contacted with organoalkoxysilane and alcohol is subsequently removed.

Formally seen, second object, Claim No. 15:

Composition for preparing nanostructured forms and layers (Obtained according to the method in accordance with any of Claims Nos 1-14.) "Obtainable is, however, not imperative. A completely different composition can also be laid claim to. In addition, a possible use is also indicated "for the preparation", but is not imperative. "Suited for the preparation" should have been written. Thus, a "composition" is laid claim to without any limitation or characterization. Since this claim can be easily modified, it was regarded as part of the first object.

## 2. Claims Nos. 16-19

Claims Nos. 16-17: Method for producing nanostructured forms and substrates provided with nanostructured layers.

Claims Nos 18-19: Nanostructured forms and substrates provided with nanostructured layers or the use of these.

Since Claim No 18 can be easily modified, these two objects were regarded as only one.

information on patent family members

PCT/EP 99/02396

995306442 | 2



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1, EP 99/02396

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C08G77/14	C08G77/20 C08G77/58 C08K3/36
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C08G C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-265863 XP002115369 &amp; JP 60 177079 A (TOSHIBA), 11. September 1985 (1985-09-11) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1,2,4-15
X	<p>EP 0 486 469 A (PPG INDUSTRIES) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Beispiel 2</p> <p>---</p>	1,2,4-15
X	<p>EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES) 13. April 1988 (1988-04-13) Beispiel 7</p> <p>---</p>	1,2,4-15
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. September 1999		10 12 1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		LENTZ, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02396

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 98 40444 A (THE WALMAN OPTICAL CO) 17. September 1998 (1998-09-17) Beispiele 1,2 -----	1,2,4-15

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02396

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

- 1 ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
- 2 ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich \_\_\_\_\_
- 3 ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6 4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe weitereangaben PCT/ISA/210

- 1 ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche
- 2 ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- 3 ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
- 4 ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
1-15

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## 1. Ansprüche: 1-15

Ansprüchen 1-14: Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung wobei Sol kontaktiert wird mit Organoalkoxysilan, anschliessend wird Alkohol entfernt.

Formal gesehen, zweiter Gegenstand, Anspruch 15: Zusammensetzung für die Bereitstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten. (Erhältlich gemäss dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1-14. "Erhältlich" ist aber nicht zwingend, es kann auch eine völlig andere Zusammensetzung beansprucht werden. Ausserdem bezeichnet "für die Bereitstellung" auch eine mögliche Verwendung, ist aber nicht zwingend. Es sollte "geeignet für die Bereitstellung" geschrieben werden. Somit wird eine "Zusammensetzung" beansprucht, ohne jede Begrenzung oder Charakterisierung. Da dieser Anspruch einfach geändert werden kann, wurde er jedoch als Teil der ersten Gegenstand betrachtet.

## 2. Ansprüche: 16-19

Ansprüche 16-17: Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substraten.

Ansprüche 18-19: Nanostrukturierte Formkörper und mit nanostrukturierten Schichten versehenen Substrate bzw. die Verwendung dieser.

Da Anspruch 18 einfach geändert werden kann, wurde diese zwei Gegenstände als nur einen betrachtet.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 99/02396

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 60177079	A	11-09-1985	KEINE	
EP 486469	A	20-05-1992	AU 596702 B	10-05-1990
			AU 7932087 A	21-04-1988
			CN 1079972 A	29-12-1993
			DE 3751856 D	14-08-1996
			DE 3751856 T	13-02-1997
			DE 3786864 A	09-09-1993
			DE 3786864 T	24-02-1994
			EP 0263428 A	13-04-1988
			ES 2059338 T	16-11-1994
			ES 2091955 T	16-11-1996
			JP 6055925 B	27-07-1994
			JP 63123838 A	27-05-1988
			US 5231156 A	27-07-1993
			YU 182387 A	28-02-1989
EP 263428	A	13-04-1988	US 4753827 A	28-06-1988
			US 4799963 A	24-01-1989
			US 4754012 A	28-06-1988
			US 4731264 A	15-03-1988
			US 4814017 A	21-03-1989
			AU 596702 B	10-05-1990
			AU 7932087 A	21-04-1988
			DE 3786864 A	09-09-1993
			DE 3786864 T	24-02-1994
			ES 2059338 T	16-11-1994
			JP 6055925 B	27-07-1994
			JP 63123838 A	27-05-1988
			YU 182387 A	28-02-1989
			CN 1079972 A	29-12-1993
			DE 3751856 D	14-08-1996
			DE 3751856 T	13-02-1997
			EP 0486469 A	20-05-1992
			ES 2091955 T	16-11-1996
			US 5231156 A	27-07-1993
WO 9840444	A	17-09-1998	US 5789082 A	04-08-1998
			AU 6690098 A	29-09-1998